

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60155609
PUBLICATION DATE : 15-08-85

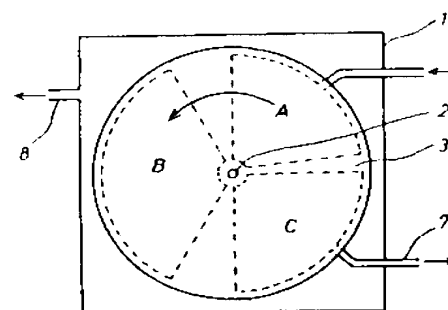
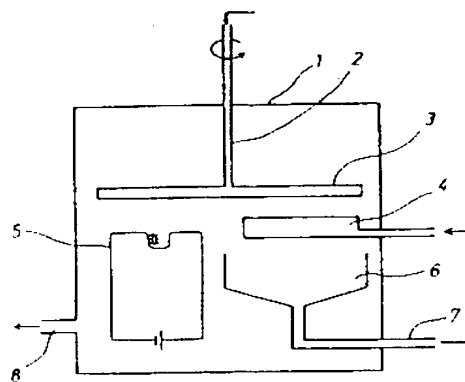
APPLICATION DATE : 25-01-84
APPLICATION NUMBER : 59012427

APPLICANT : DAIDO STEEL CO LTD;

INVENTOR : HORATA AKIRA;

INT.CL. : B22F 9/28 C23C 14/24

TITLE : PRODUCTION OF PULVEROUS METALLIC POWDER



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain metallic powder having high purity and uniform grain size by forming metallic particles by vacuum evaporation on the film of a sublimatable material formed preliminarily on the surface of a substrate for vapor deposition then sublimating the sublimatable material.

CONSTITUTION: The surface of a discoid substrate 3 is cooled to a low temp. by a coolant of liquid N₂ or the like supplied from the hollow part of a revolving shaft 2. For example, gaseous CO₂ is sprayed toward the bottom surface of the substrate 3 from a supplying device 4 having many spray nozzles in the coating region A of a sublimatable material. The gaseous CO₂ is solidified on the surface of the substrate 3 to form the film of dry ice. The substrate 3 having such film is rotated and is fed to a vapor deposition region B where the vapor deposition of a desired metal is accomplished by a vacuum device 5. The substrate 3 is further rotated and is fed to a region C for recovering the pulverous metallic powder where the sublimatable material and metallic powder on the surface of the substrate 3 are recovered into a capturing funnel 6 by a spatula, etc. and are recovered as a product through a discharging port 7. The pulverous metallic powder having a grain size of particularly 100~300^o or below and having high quality is thus obtd.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-155609

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)8月15日

B 22 F 9/28
C 23 C 14/247511-4K
7537-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 金属微粉末の製造方法

⑮ 特 願 昭59-12427

⑯ 出 願 昭59(1984)1月25日

⑰ 発 明 者 洞 田 亮 知多市佐布里字下蛇淵7番地の38
⑱ 出 願 人 大同特殊鋼株式会社 名古屋市南区星崎町字繰出66番地
⑲ 代 理 人 弁理士 足 立 勉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

金属微粉末の製造方法

2 特許請求の範囲

1. 低温に保持された蒸着基板の表面に予め、昇華性物質の被膜を形成させ、次いで、その表面に真空蒸着により金属の微粒子を生成させ、しかる後、前記昇華性物質を昇華させることにより金属の微粒子を回収することの特徴とする金属微粉末の製造方法。

2. 昇華性物質が二酸化炭素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 金属微粉末がAu、Ag、Pt、Pd、Co、Ni、Cu及びFeから選ばれた少なくとも1種の金属微粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 回転体の一回転中に少なくとも、昇華性物質の被覆領域、金属の蒸着領域及び生成した金属微粉末の回収領域を有する連続製造装置を用いて連続的に金属微粉末の製造を行なうことを特徴と

する特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 回転体がドラム、円板又はベルトであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は金属粉末の製造方法に関するものであり、詳しくは、高純度で、しかも、粒径の揃った金属粉末を工業的に有利に製造するための方法に関するものである。

粒径が0.1 μ 以下の金属微粒子は大粒径の金属粉子に比べて特徴的な性質を有するので、工業的に種々の分野で利用されている。例えば、①Ni、Cu、Co、Pd、Ptなどの金属微粒子は単位重量当りの表面積が大きいため触媒として、②Fe微粒子は単相区となる磁気特性を用いて磁気記憶媒体として、③Ag微粒子は導電性塗料の導電材料として、④Cr微粒子は光の吸収能が大きいため吸熱材料として、更に、⑤Ni微粒子は表面が活性であることから焼結助剤として、各々利用される。これらの用途に用いるための金属微粒子としては、いずれの場合でも、高純度で、し

かも、粒径の揃ったものが要求される。しかしながら、従来の金属微粉末の製法では十分に満足できる微粒子を効率的に得ることが難しかった。

例えば、金属微粉末の製法として、物理的手法である蒸発法が知られているが、この方法では粒径のコントロールが難しい上、生成した金属の捕集が難しく、折角、高純度の金属粉末を生成させても回収工程で不純物が混入することがある。そのため、このような問題点を改良するため、金属の蒸発速度、雰囲気ガスの種類、圧力、温度、金属粉末の滞留時間及び捕集位置などの操作条件について種々検討されているが、未だ、工業的に十分満足できる方法は見当たらない。要するに、ある条件を採用した場合には、粒径の揃った高純度の金属微粉末が得られるが、この場合には、収率が著しく低く工業的に不利であり、また、ある程度の収率を得ようとした場合には、粒径変動の幅が大きくなるのである。

また、例えば、溶液沈澱法及び気相還元法などの化学的な金属微粉末の製造法も知られているが、

純度面及び晶形の面において十分なものが得られない。

一方、金属を低温の蒸着基板に対して、単時間のうちに真空蒸着させると、その基板表面に金属微粒子が付着することが知られており、この技術を利用して金属粉末を製造することが考えられる。しかしながら、この場合には、基板表面に粒径の揃った金属微粒子が生成するものの、基板表面に付着した金属粒子の剝離、回収が難しいと言う欠点がある。例えば、適当な溶剤を用いて基板の一部を溶解することにより基板上の金属粒子を回収する方法が考えられるが、このような湿式回収では金属粒子の表面が汚染を受けるばかりか、金属粒子が凝集する恐れがあり好ましくない。

本発明者等は上記実情に鑑み、高純度で、しかも粒径の揃った超微粒の金属粉末を工業的に製造するための方法につき鋭意検討した結果、蒸着基板の表面に予め、昇華性物質の被膜を形成させ、その表面に真空蒸着によって金属粒子を生成させた後、昇華性物質を昇華させることにより、

高品質の金属粒子が得られることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨は、蒸着基板の表面に予め、昇華性物質の被膜を形成させ、次いで、その表面に真空蒸着により金属の微粒子を生成させ、しかる後、前記昇華性物質を昇華させることにより金属の微粒子を回収することを特徴とする金属微粉末の製造方法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で対象となる金属粉末としては真空蒸着が可能な金属であれば特に限定されるものではなく、例えば、Au、Ag、Pt、Pd、Co、Ni、Cu又はFeなどが挙げられる。また、本発明で製造しようとする金属粉末の粒径は0.11μ以下のもものが好ましい。

本発明では上述の金属を蒸着基板上に真空蒸着させるに先立ち、予め、蒸着基板の表面に昇華性物質の被膜を形成させることを必須の要件とするものである。この昇華性物質としては通常、二酸化炭素、ナフタリン、ヨウ素、安息香酸などが挙

げられ、なかでも、二酸化炭素が操作的に最も望ましい。昇華性物質の被膜厚は通常、0.01～3.0μmであり、あまり薄い場合には蒸着基板からの金属微粒子の回収が良好に行なわれない。

蒸着基板に昇華性物質の被膜を形成させる方法としては、例えば、昇華性物質として二酸化炭素を用いた場合を例にとり説明するに、二酸化炭素は-78.5℃で固化するので、通常蒸着基板の表面を固化温度以下に冷却し、その表面にガス状の二酸化炭素(炭酸ガス)を流通させることにより、蒸着基板上に固体の二酸化炭素(ドライアイス)させ、被膜を形成させることができる。被膜の厚さは炭酸ガスの流通量及び蒸着基板の冷却温度などによって調節することができる。また、蒸着基板の冷却には通常、液体窒素又はエタノールなどを混合した液体窒素が用いられる。なお、昇華性物質の被覆法としては、この他、スプレー法、塗布法などの方法も採用することが可能である。

本発明では昇華性物質を被覆した蒸着基板上に、所望の金属微粒子を真空蒸着により生成させるも

のであるが、この真空蒸着においては、特に、蒸着基板の温度を低温に保持する必要がある。この際の蒸着基板の温度は昇華温度より低いことは当然であるが、この温度は粉末粒径を決める要因のひとつであり、低い程小粒径の微粉末が得られる。また、本発明では真空蒸着の操作において蒸着量をコントロールすることが肝要である。要するに、蒸着量が多くなると、生成した金属微粒子が次第に成長し、その径が大きくなり結果的に均一被膜となってしまうのである。本発明の真空蒸着は通常の真空蒸着装置にて実施可能であり、その際の圧力は通常、 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ mmHg 程度である。この真空蒸着により金属の微粒子が生成するが、その粒径は蒸着基板の温度及び蒸着量を調節することにより、所望の大きさにコントロールすることができる。

本発明では次いで、昇華性物質を昇華させることにより、蒸着基板上の金属微粒子を回収するが、この方法は昇華性物質の昇華と同時に金属微粉末を回収する方法でも、また、予め、蒸着基板上の

昇華性物質と金属微粒子の両方を例えば、ヘラなどで掻き取り捕集した後、昇華性物質を昇華させて残留する金属微粉末を回収する方法でもよい。昇華性物質を昇華させる方法としては、通常、昇華性物質の気化温度まで加熱することにより容易に実施することができる。

本発明の方法はバッチ式でも、連続法でも実施可能であるが、例えば、連続法で実施する場合には、通常、ドラム、円板又はベルトなどの回転体の一回転中に、冷却領域、昇華性物質の被覆領域、金属の蒸着領域及び生成した金属微粉末の回収領域を有する装置を用いるのが好ましい。

例えば、第1図及び第2図に示すように、装置本体1中に、回転軸2により保持された円板状基板3が設けられ、この円板状基板3の平面方向に昇華性物質の被覆領域A、蒸着領域B及び金属微粉末の回収領域Cが順次、配列された装置が用いられる。この装置では円板上基板3の表面は回転軸2の中空部から供給された液体窒素などの冷媒で低温に冷却されている。そして、先ず、昇華性

物質の被覆領域Aにて、多数のスプレーノズルを有する昇華性物質供給器4より例えば、炭酸ガスが円板状基板3の下面に向けてスプレーされ、スプレーされた炭酸ガスは前記基板3の表面にて固化し、ドライアイスの被膜が直ちに形成される。次いで、この被膜を有する前記基板3は回転し蒸着領域Bに入り、ここで、真空装置5により、所望の金属の蒸着を行なう。なお、装置本体1の全体は吸引口8により真空中に調節されている。この処理により昇華性物質上に金属微粒子が生成するが、前記基板3は更に回転し、続いて金属微粉末の回収領域Cに入り、ここで、前記基板3の表面上の昇華性物質および昇華性物質上に存在していた金属粉末をヘラ、ハケ等で捕集ポート6中に回収し、抜出口7より製品として回収することができる。この操作を円板状基板3の表面にて連続的に繰り返すことによって、安定した金属微粉末の製造ができる。また、円板状基板3の回転速度などを変化させることにより、得られる金属微粉末の粒径を調節できる。なお、図示はしていないが、

通常、各領域A、B、Cは仕切板等により区切られており、独立した空間を形成しているのが望ましい。

以上、本発明によれば、高純度で、しかも、粒径の揃った金属微粉末を効率的に得ることができるものである。特に、 $100 \sim 300 \text{ \AA}$ 又はそれ以下の粒径を有する高品質の金属微粉末が得られるので、これらの金属微粉末は従来の種々の用途に利用できるのは勿論のこと、例えば、新合金の製造など新たな用途への対応も期待でき、その産業的効果は極めて大である。

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例の記載に限定されるものではない。

実施例1

通常の真空蒸着装置の被蒸着面を液体窒素とアルコールの混合液で -90°C まで冷却し、次いで、この表面に炭酸ガスを導入することにより被蒸着面にドライアイスの被膜(250 μ 厚)を形成させ、残留する炭酸ガスを排気した後、被蒸着面を

同温度に保持しながら、タングステンフィラメント上に載せたAuを被蒸着面にAuの微粒子が生成するように真空蒸着(10^{-4} mmHg)させた。その後、被蒸着面上のドライアイス及び金属微粒子と一緒にヘラで掻き取り、フィルター付容器に捕集し、次いで、該容器を加熱し、ドライイスを気化させることにより、残存するAu微粉末を回収した。

このようにして回収したAu微粉末は純度99.5%以上であり、粒径はいずれもほぼ100~300Åの範囲に入り、極めて高品質の金属微粉末であった。

実施例2

第1図及び第2図に示す連続製造装置を用いてAu微粉末の製造を行なった。円板状基板3の表面温度を液体窒素とアルコールの混合液により-100℃とし、領域Aにおいて、昇華性物質供給器4より炭酸ガスを供給しドライアイスの被膜を形成させ、次いで、領域Bにおいて、Auを微粒子となるように真空蒸着させた後、更に領域Cに

において、前記基板3よりAu微粉末を捕集ロート6中に落下させ、抜出口7より回収した。このような連続法で回収したAu微粉末は純度99.5%以上であり、粒径はいずれも、100~300Åの範囲に入り、極めて高品質の金属粉末であった。

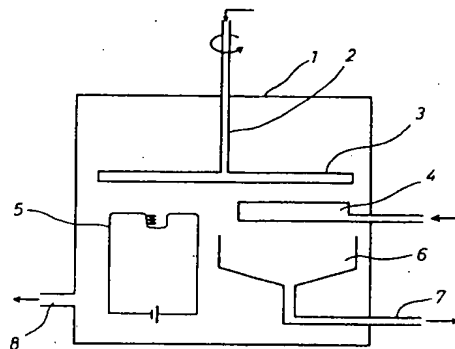
4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法で用いる金属微粉末の連続製造装置の一例を模式的に示す正面図であり、第2図は同じく平面図である。

- 1…装置本体
- 2…回転
- 3…円板状基板
- 4…昇華性物質供給器
- 5…真空蒸着装置
- 6…捕集ロート

代理人 弁理士 足立 勉
他1名

第1図



第2図

